

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-241966

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.	G03F 7/004
	G03F 7/00

(21)Application number : 11-042717

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 22.02.1999

(72)Inventor : NAGASAKA HIDEKI
MIZUKAMI JUNJI

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND POSITIVE PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which is not sensitive for light in a UV ray region and which is improved in the handling property under a white fluorescent lamp, sensitivity and contrast between an image part and a nonimage part, and to keep the film remaining rate in an image picture part by incorporating each specified three components.

SOLUTION: This positive photosensitive composition contains a photo-thermal conversion substance which absorbs light from an image exposure light source, converts absorbed light into heat, a novolac resin, and a phenolic hydroxyl group-containing compound which is different from the phenols constituting the novolac resin. As for the photo-thermal conversion substance, for example, organic or inorganic pigments or dyes, organic dyestuffs, metals, metal oxides or metal borides having an absorption band in a part or whole of the near IR ray region from 650 to 1300 nm, and especially, light-adsorbing dyes are effective. As for the phenolic hydroxyl group-containing compound having phenols different from the phenols constituting the novolac resin, for example, monocyclic, heterocyclic, condensed polycyclic mono, di or trivalent phenols having one or more benzene rings are used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-241966

(P 2 0 0 0 - 2 4 1 9 6 6 A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G03F 7/004	505	G03F 7/004	505 2H025
7/00	503	7/00	503 2H096

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全22頁)

(21) 出願番号	特願平11-42717	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成11年2月22日 (1999.2.22)	(72) 発明者	長坂 英樹 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	水上 潤二 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 紫外線領域の光に対しては感応せず、白色蛍光灯下における取扱性に優れると共に、感度、及び画像部と非画像部とのコントラストに優れ、画像部の残膜率も十分に保持されるポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 下記の (A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分を含有してなるポジ型感光性組成物、並びに、支持体表面に該感光性組成物からなる層が形成されてなるポジ型感光性平版印刷版。

(A) 画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質

(B) ノボラック樹脂

(C) (B) 成分のノボラック樹脂を構成するフェノール類とは異なるフェノール性水酸基含有化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分を含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物。

(A) 画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質

(B) ノボラック樹脂

(C) (B) 成分のノボラック樹脂を構成するフェノール類とは異なるフェノール性水酸基含有化合物

【請求項 2】 (C) 成分が分子量 1, 5 0 0 未満のものである請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 3】 (A) 成分が近赤外線吸収能を有するシアニン系色素である請求項 1 又は 2 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 4】 三成分の合計量に対する各成分の含有割合が、(A) 成分 0. 1 ~ 3 0 重量%、(B) 成分 3 0 ~ 9 9. 4 重量%、(C) 成分 0. 5 ~ 4 0 重量%である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 5】 支持体表面に、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物の層が形成されてなることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性平版印刷版、簡易校正印刷用ブルー、配線板やグラビア用銅エッチングレジスト、フラットディスプレイ製造に用いられるカラーフィルター用レジスト、L S I 製造用フォトレジスト等に使用される、主として近赤外線領域の光に対して高感度なポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版に関し、特に、半導体レーザーや Y A G レーザー等による直接製版に好適なポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 従来より、ポジ型感光性組成物としては、例えば、光照射によりインデンカルボン酸を生じアルカリ可溶性となる α -キノンジアジド基含有化合物、 α -ニトロカルビノールエステル基を有する有機高分子物質、或いは、光により酸を発生する化合物（光酸発生剤）と酸により加水分解を生じアルカリ可溶性となる化合物との組成物等が知られている。

【0 0 0 3】 一方、コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、レーザー光或いはサーマルヘッド等により、直接レジスト画像を形成する感光又は感熱ダイレクト製版システムが注目されている。特に、高出力の半導体レーザーや Y A G レーザー等を用いる、高解像度のレーザー感光ダイレクト製版システムは、小型化、製版作業時の環境光、及び版材コスト等の面から、その実現が強く望まれている。

【0 0 0 4】 これに対し、従来より、レーザー感光又は感熱を利用した画像形成方法としては、昇華転写色素を利用し色材画像を形成する方法並びに平版印刷版を作製する方法等が知られており、後者においては、具体的に、例えば、ジアゾ化合物の架橋反応を利用し平版印刷版を作製する方法、ニトロセルロースの分解反応を利用し平版印刷版を作製する方法等が知られている。

【0 0 0 5】 近年、化学増幅型のフォトレジストに長波長光線吸収色素を組み合わせた技術が散見され、例えば、特開平 6 - 4 3 6 3 3 号公報には、特定のスクアリリウム系色素、光酸発生剤、及びバインダーを含む画像形成材料が、又、特開平 7 - 2 0 6 2 9 号公報には、赤外線吸収色素、潜伏性プレンステッド酸、レゾール樹脂、及びノボラック樹脂を含む画像形成材料が、又、特開平 7 - 2 7 1 0 2 9 号公報には、前記潜伏性プレンステッド酸に代え s -トリアジン系化合物を用いた画像形成材料が、更に、特開平 7 - 2 8 5 2 7 5 号公報には、結着剤、光を吸収し熱を発生する物質、及び熱分解性でありかつ分解しない状態では結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む画像形成材料が、それぞれ開示されている。

【0 0 0 6】 又、これら従来の技術が、紫外線領域の光に対しても感応し、白色蛍光灯下における取扱時に反応が進行してしまい、そのため安定した品質のものが得られ難いという問題があるのに対して、特開平 9 - 4 3 8 4 7 号公報には、アルカリ現像液に対して難溶性の樹脂と赤外線吸収剤を含有し、赤外線照射等により加熱されて結晶性を変化させてアルカリ可溶性となるが紫外線照射では変化しないポジ型組成物が、又、W O 9 7 / 3 9 8 9 4 号明細書には、水性現像可能なポリマーと該ポリマーの水性現像性を抑止する化合物を含有し、加熱により水性現像性が向上するが紫外線照射では変化しない熱感受性のポジ型組成物が、それぞれ開示されている。

【0 0 0 7】 これら特開平 9 - 4 3 8 4 7 号公報及び W O 9 7 / 3 9 8 9 4 号明細書に開示されるポジ型組成物は、露光により化学変化を生じる化合物を含有しその化学変化によって露光部と非露光部の溶解性に差異を生ぜしめる前述の従来技術における組成物とは異なり、化学変化以外の変化によって溶解性に差異を生ぜしめるものであると共に、紫外線領域の光に感受性を有する化合物を含まないため、白色蛍光灯下における取扱性に優れる等の利点を有する。

【0 0 0 8】 しかしながら、本発明者等の検討によれば、前述の従来技術は、露光後に加熱処理を要するネガ型感光性組成物においては、その処理条件によって得られる画像が必ずしも安定しておらず、又、露光後の加熱処理を要しないポジ型感光性組成物においては、感度、及び画像部（非露光部）と非画像部（露光部）とのコントラストが不十分で、その結果、非画像部が十分に除去されなかったり、画像部の残膜率が十分に保持されない

等の問題を有しており、特に、化学変化以外の変化によって露光部と非露光部の溶解性に差異を生ぜしめるような、特開平 9 - 4 3 8 4 7 号公報及び W O 9 7 / 3 9 8 9 4 号明細書に開示されるポジ型組成物においては、その傾向が顕著であることが判明した。

【0 0 0 9】これに対して、本願出願人は、紫外線領域の光に感受性を有する化合物を含有せず、近赤外線領域の光に対する光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂という光化学的变化を期待し得ない単純な系で、前述の問題もを解消したポジ画像を形成できる感光性組成物が得られ

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたものであって、紫外線領域の光に対しては感応せず、白色蛍光灯下における取扱性に優れると共に、感度、及び画像部と非画像部とのコントラストに優れ、画像部の残膜率も十分に保持されるポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版を提供すること

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、紫外線領域の光に感受性を有する化合物を含まない系において、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、主として近赤外線領域の光に対する光熱変換物質と特定のフェノール性水酸基含有化合物をバインダー樹脂と共に用いた組成物が前記目的を達成できることを見出し本発明を完成したものであって、即ち、本発明は、下記の (A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分を含有してなるポジ型感光性組成物、並びに、支持体表面に該感光性組成物からなる層が形成されてなるポジ型感光性平版印刷版、を要旨とする。

(A) 画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質

(B) ノボラック樹脂

(C) (B) 成分のノボラック樹脂を構成するフェノール類とは異なるフェノール性水酸基含有化合物【0 0 1 2】

【発明の実施の形態】本発明のポジ型感光性組成物における (A) 成分としての、画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質としては、吸収した光を熱に変換し得る化合物であれば特に限定されないが、波長域 6 5 0 ~ 1 3 0 0 n m の近赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有する有機又は無機の顔料や染料、有機色素、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属硼化物等が挙げられる中で、光吸収色素が特に有効である。これらの光吸収色素は、前記波長域の光を効率よく吸収する一方、紫外線領域の光は殆ど吸収しないか、吸収しても実質的に感応せず、白色灯に含まれるような弱い紫外線によっては感光性組成物を変成させる作用のない化合物である。

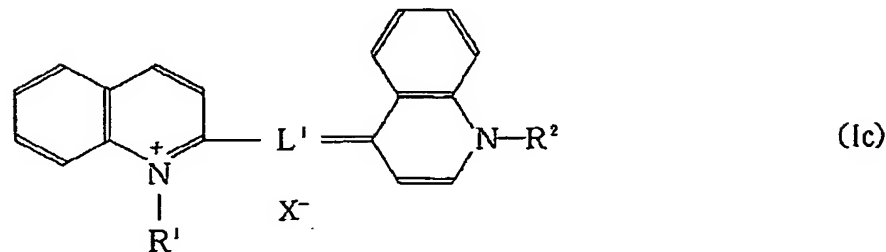
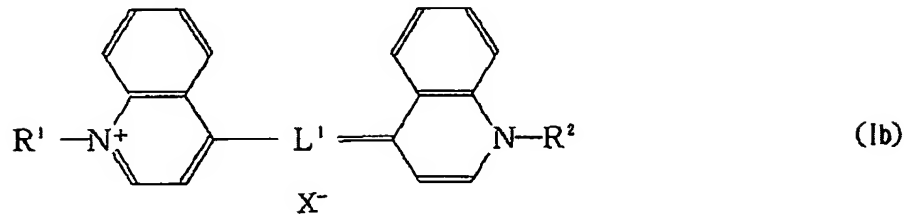
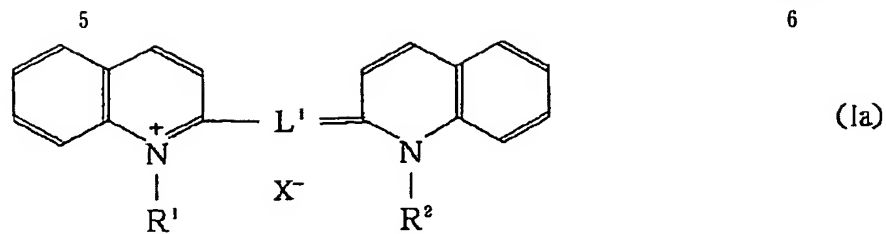
【0 0 1 3】これらの光吸収色素としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環等がポリメチン (- C H =) 。 で結合された、広義の所謂シアニン系色素が代表的なものとして挙げられ、具体的には、例えば、キノリン系 (所謂、狭義のシアニン系)、インドール系 (所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系 (所謂、チオシアニン系)、アミノベンゼン系 (所謂、ポリメチン系)、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、アミノベンゼン系、ピリリウム系、又はチアピリリウム系が好ましく、又、その他に、アミニウム系、イモニウム系、フタロシアニン系、アントラキノン系等の各色素も代表的なものとして挙げられ、中で、アミニウム系、イモニウム系色素が好ましい。

【0 0 1 4】本発明においては、前記シアニン系色素の中で、キノリン系色素としては、特に、下記一般式 (I a)、(I b)、又は (I c) で表されるものが好ましい。

【0 0 1 5】

【化 1】

(4)



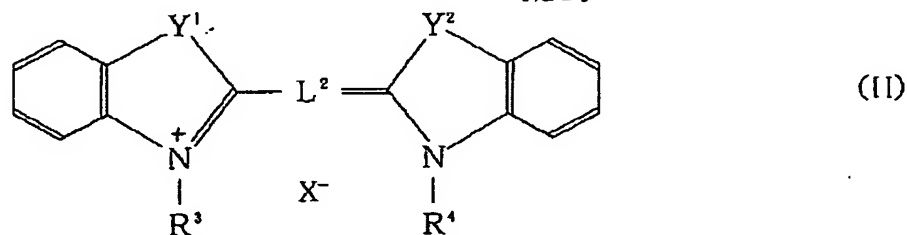
【0016】式(1a)、(1b)、及び(1c)中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^1 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5~7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 X^- は対アニオンを示す。]

【0017】ここで、式(1a)、(1b)、及び(1c)中の R^1 及び R^2 における置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^1 における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0018】又、インドール系、及びベンゾチアゾール系色素としては、特に、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。

【0019】

【化2】

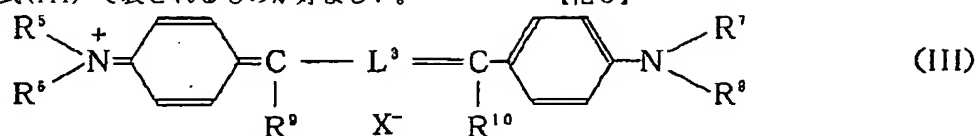


【0020】式(II)中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 R^3 及び R^4 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^2 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5~7のシクロアルケン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよ

く、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 X^- は対アニオンを示す。]

【0021】ここで、式(II)中の R^3 及び R^4 における置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^2 における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0022】又、アミノベンゼン系色素としては、特に、下記一般式(III)で表されるものが好ましい。



【0024】〔式(III)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は各々独立して、アルキル基を示し、 R^9 及び R^{10} は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、 L^3 は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペンタメチン基を示し、該トリ又はペンタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。 X^- は対アニオンを示す。〕

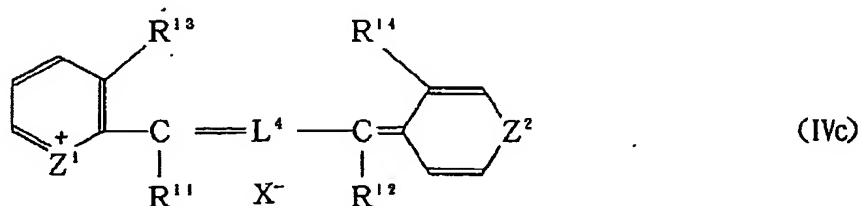
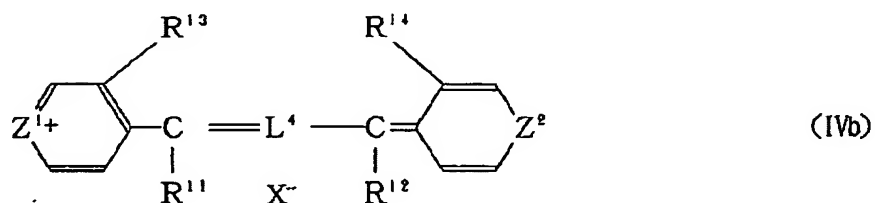
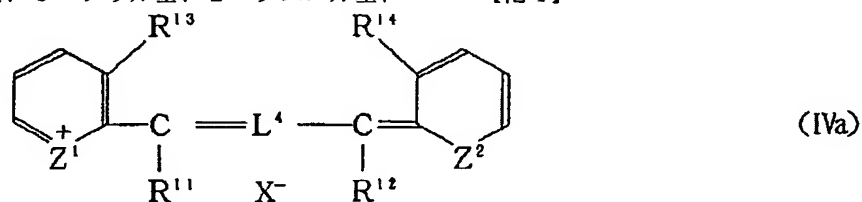
【0025】ここで、式(III)中の R^9 及び R^{10} として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、

3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、 L^3 における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノン環及びベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0026】又、ピリリウム系、及びチアピリリウム系色素としては、特に、下記一般式(IVa)、(IVb)、又は(IVc)で表されるものが好ましい。

【0027】

【化4】



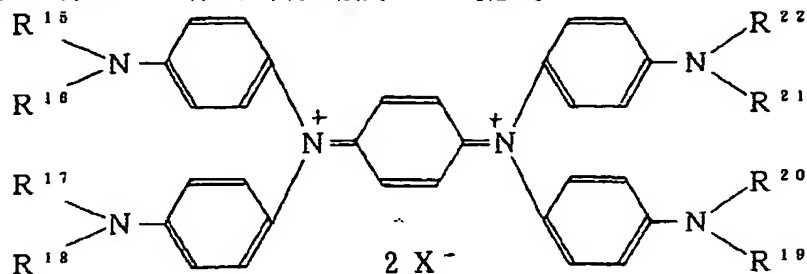
【0028】〔式(IVa)、(IVb)、及び(IVc)中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、 R^{11} と R^{13} 、及び R^{12} と R^{14} が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、 L^4 は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペンタメチン基を示し、該トリ又はペンタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、ピ

リリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 X^- は対アニオンを示す。〕

【0029】ここで、式(IVa)、(IVb)、及び(IVc)の L^4 における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ピリリウム環及びチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

9

【0030】更に、アミニウム系、及びイモニウム系色素としては、N、N-ジアリールイモニウム塩骨格を少なくとも1個有するものが好ましく、特に、下記一般式

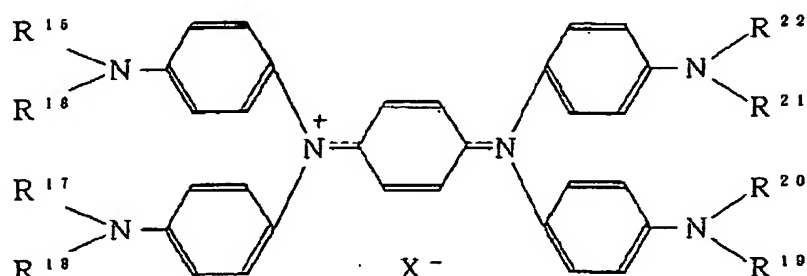


10

(Va)、又は(Vb)で表されるものが好ましい。

【0031】

【化5】



【0032】〔式(Va)、及び(Vb)中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、及び R^{22} は各々独立して、水素原子、アルキル基、又はフェニル基を示し、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。 X^- は対アニオンを示す。尚、式(Vb)中の電子結合(—)は他の電子結合との共鳴状態を示す。〕

【0033】ここで、式(Va)、及び(Vb)中のキノン環及びベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0034】尚、前記一般式(Ia～c)、(II)、(III)、(IVa～c)、及び(Va～b)における対アニオン X^- としては、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、及び、 BF_4^- 等の無機硼酸等の無機酸アニオン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナ

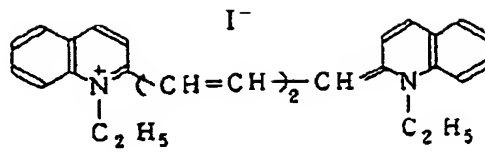
フタレンスルホン酸、酢酸、及び、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。

【0035】以上、前記一般式(Ia～c)で表されるキノリン系色素、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素、前記一般式(III)で表されるアミノベンゼン系色素、前記一般式(IVa～c)で表されるピリリウム系又はチアピリリウム系色素、及び前記一般式(Va～b)で表されるアミニウム系又はイモニウム系色素の各具体例を以下に示す。

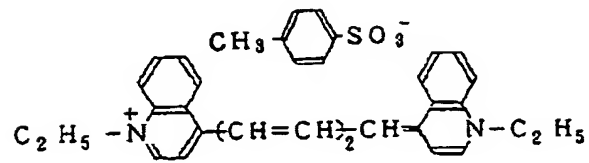
【0036】

【化6】

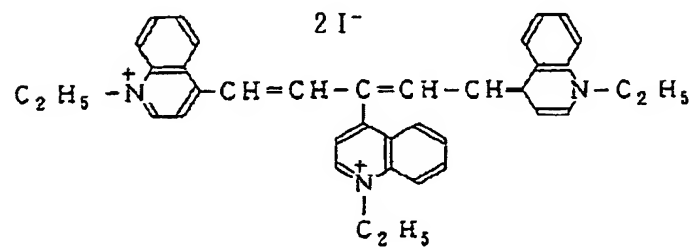
(I - 1)



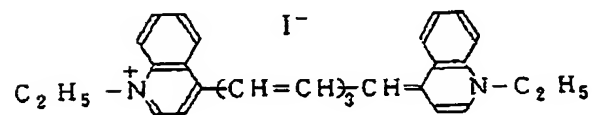
(I - 2)



(I - 3)



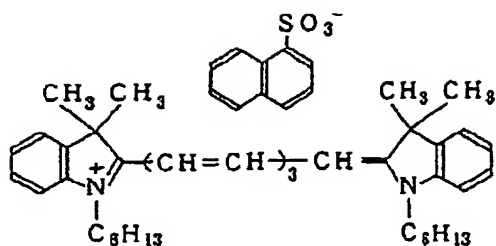
(I - 4)



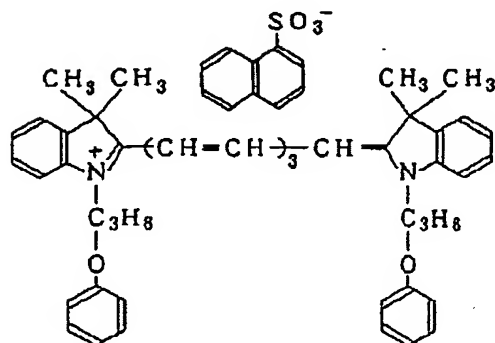
【 0 0 3 7 】

【 化 7 】

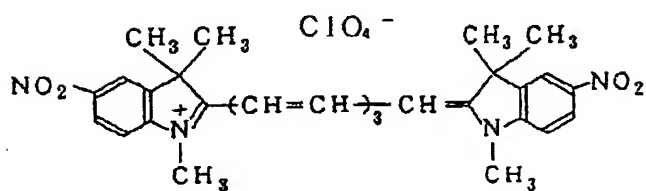
(II- 1)



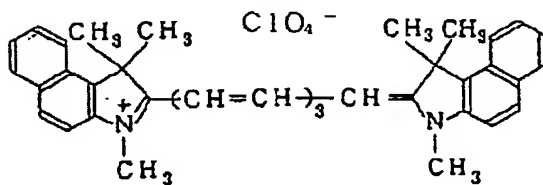
(II- 2)



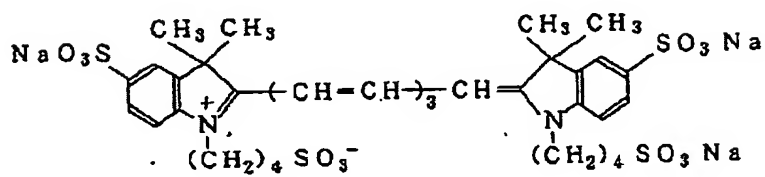
(II- 3)



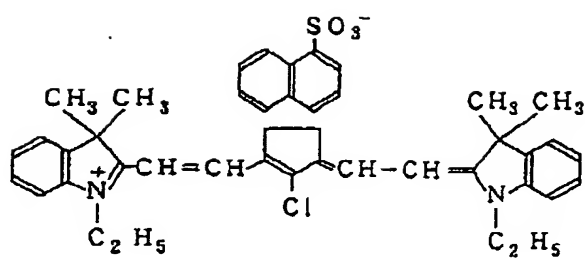
(II- 4)



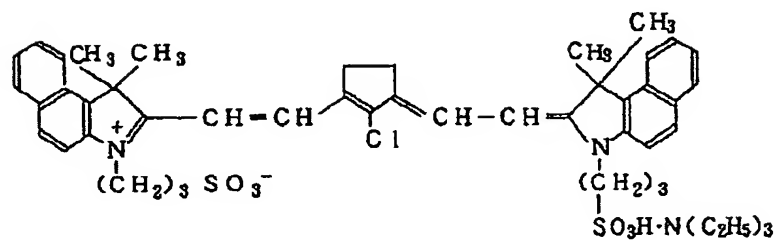
(II- 5)



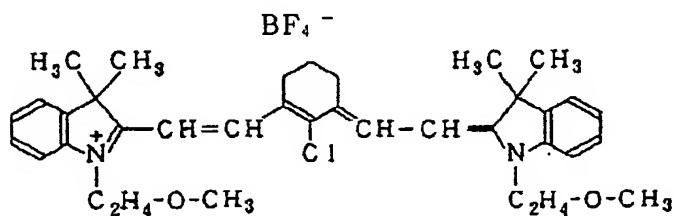
(II- 6)



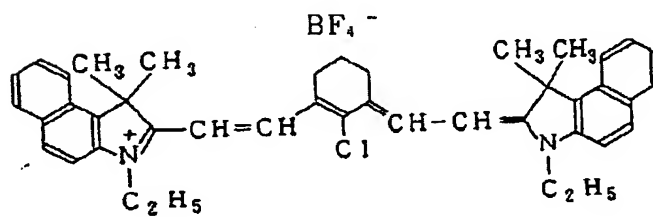
(II- 7)



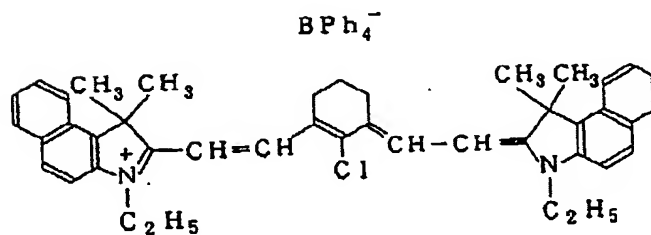
(II- 8)



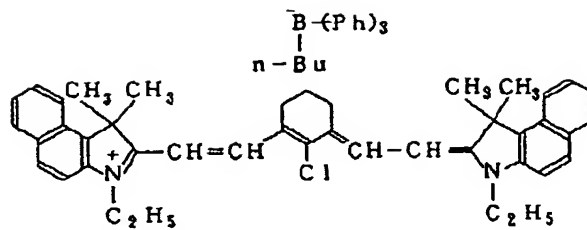
(II- 9)



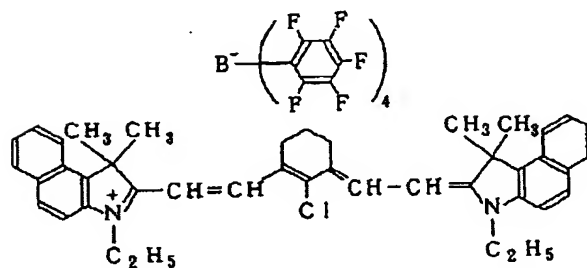
(II-10)



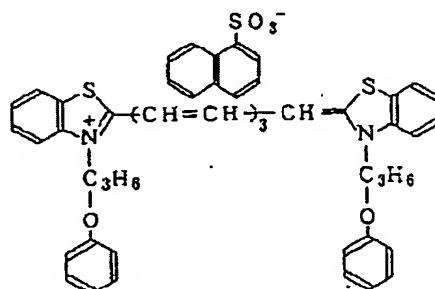
(II-11)



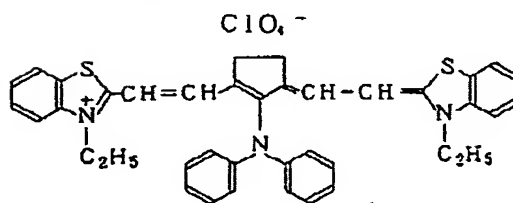
(II-12)



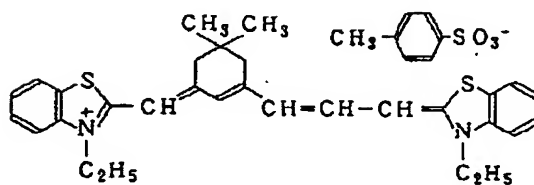
(II-13)



(II-14)



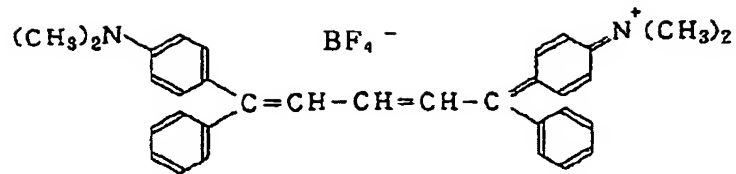
(II-15)



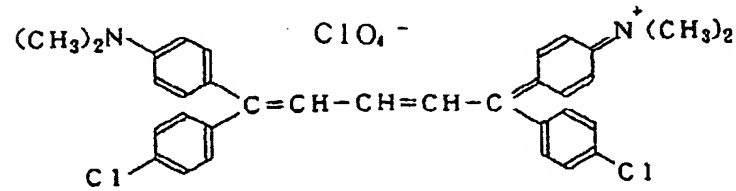
19

20

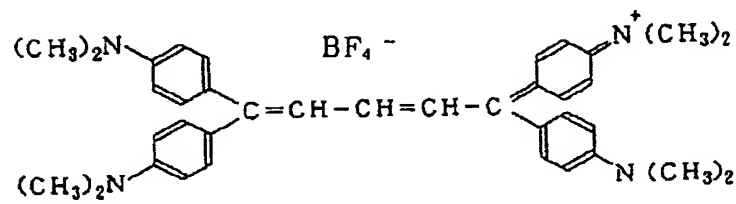
(III-1)



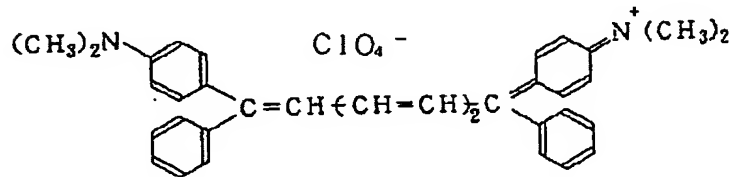
(III-2)



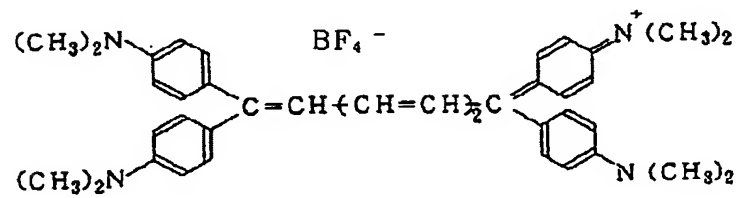
(III-3)



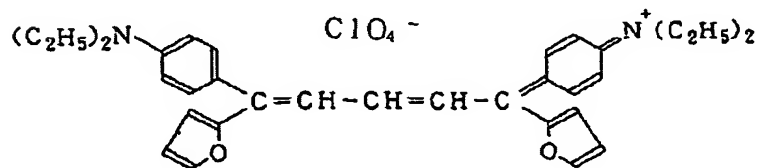
(III-4)



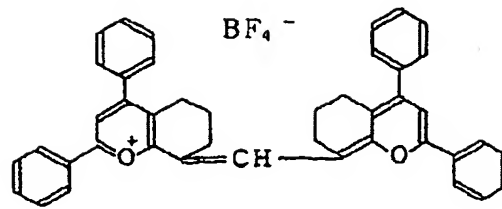
(III-5)



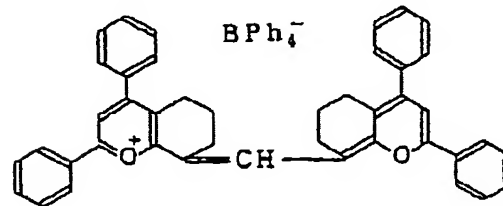
(III-6)



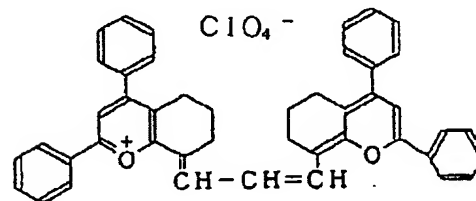
(IV- 1)



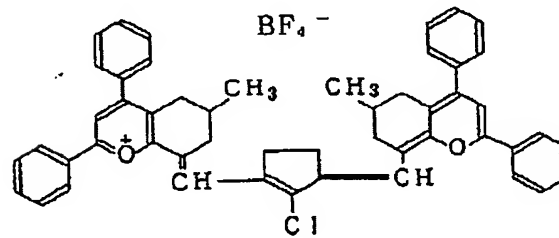
(IV- 2)



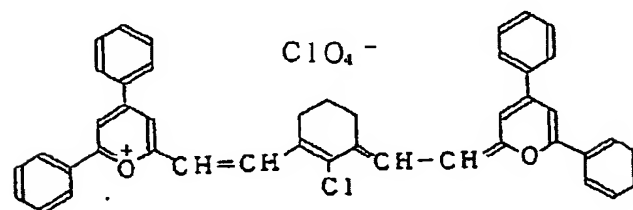
(IV- 3)



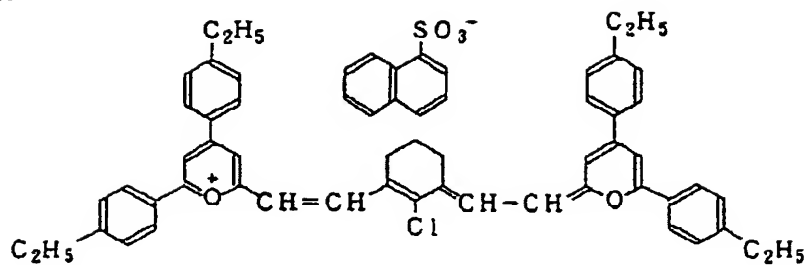
(IV- 4)



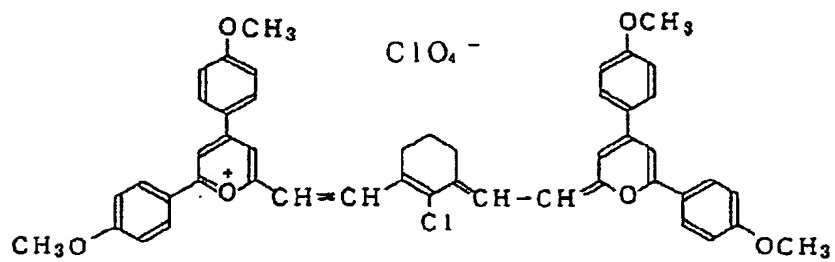
(IV- 5)



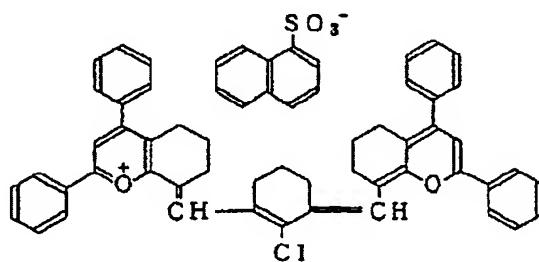
(IV- 6)



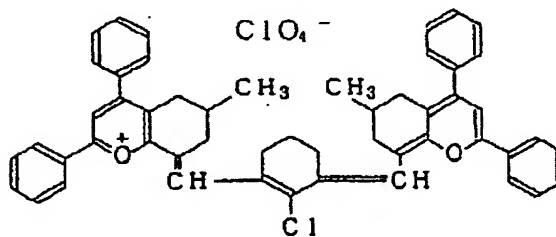
(IV- 7)



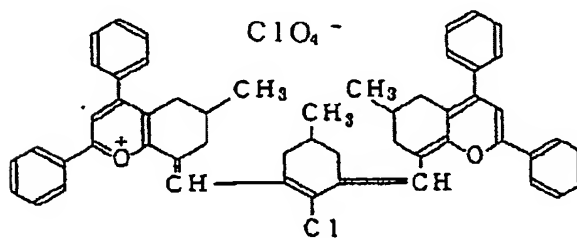
(IV- 8)



(IV- 9)



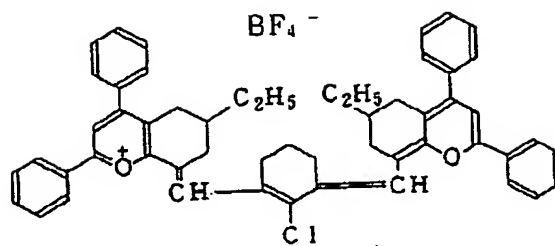
(IV-10)



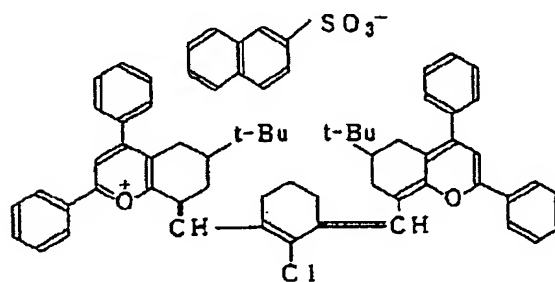
[0 0 4 3]

[化 1 3]

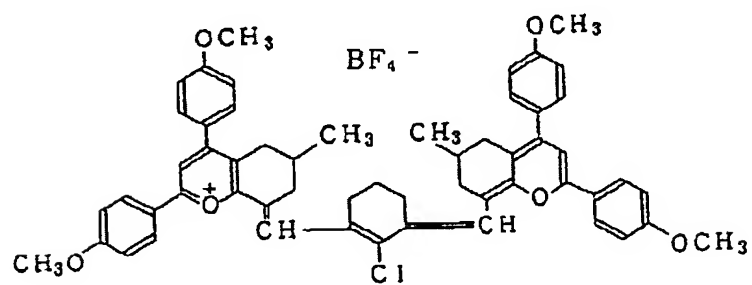
(IV-11)



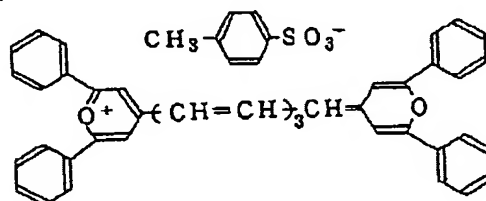
(IV-12)



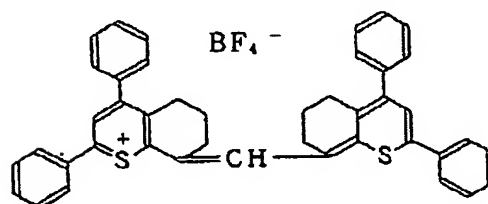
(IV-13)



(IV-14)



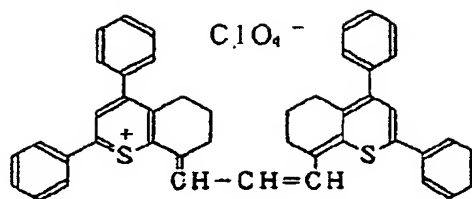
(IV-15)



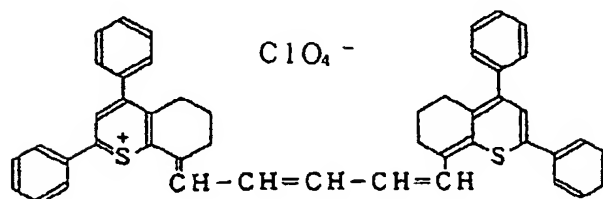
【0044】

【化14】

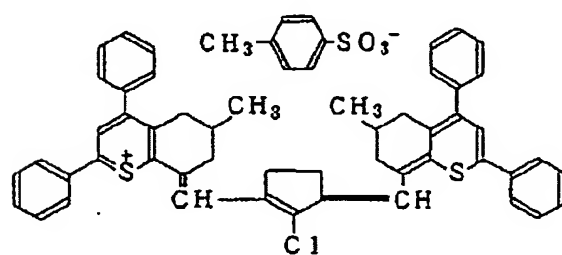
(IV-16)



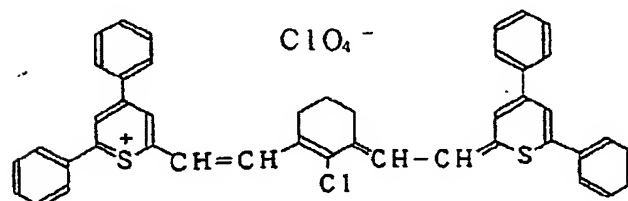
(IV-17)



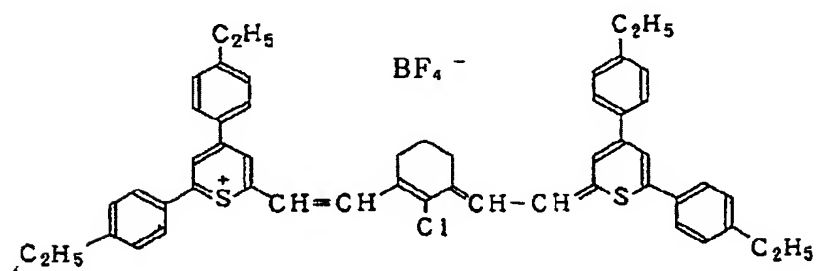
(IV-18)

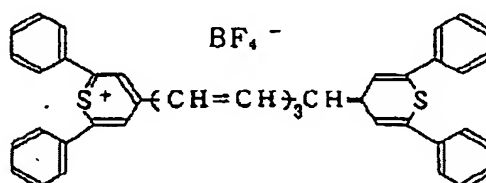
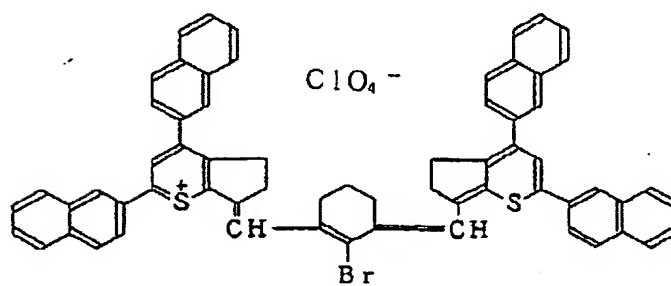
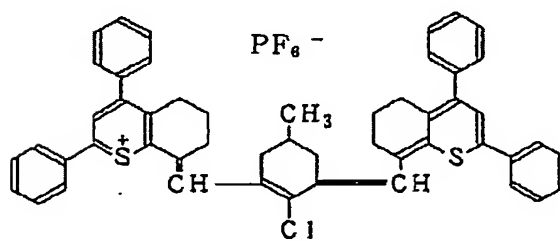
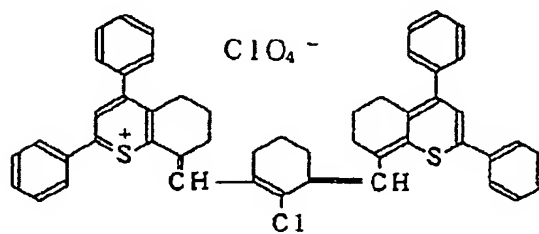
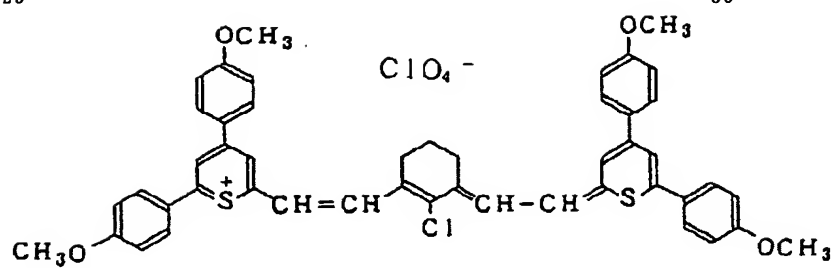


(IV-19)



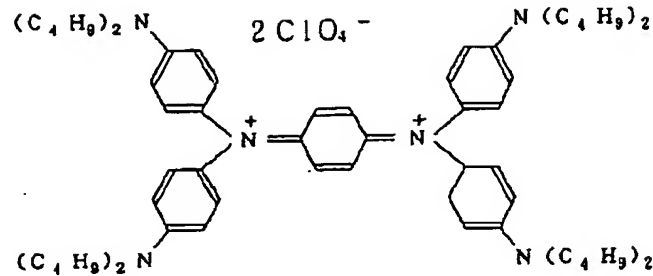
(IV-20)





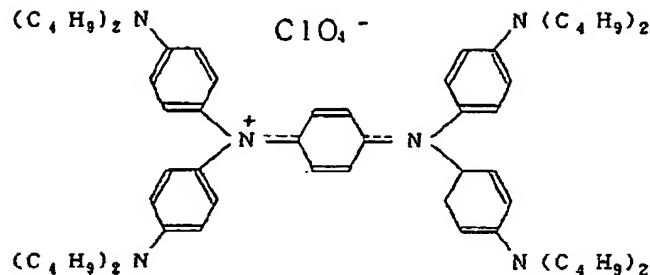
31

(V- 1)



32

(V- 2)



【0047】又、本発明のポジ型感光性組成物における (B) 成分としてのノボラック樹脂は、フェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂として、この種感光性組成物のバインダー樹脂に慣用されているものであって、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、フロログルシノール、4, 4'-ビフェニルジオール、2, 2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン等のフェノール類の少なくとも1種を、酸性触媒下、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類 (尚、ホルムアルデヒドに代えてパラホルムアルデヒドを、アセトアルデヒドに代えてパラアルデヒドを、用いてもよい。)、又は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、の少なくとも1種と重縮合させた樹脂であって、中で、本発明においては、フェノール類としてのフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシノールと、アルデヒド類又はケトン類としてのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとの重縮合体が好ましく、特に、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合 50

がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で1～100：0～70：0～60の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。尚、本発明のポジ型感光性組成物は後述する溶剤抑止剤を含有することが好ましく、その場合は、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で70～100：0～30：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で10～100：0～60：0～40の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

【0048】前記ノボラック樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量が、好ましくは1, 500～20, 000、更に好ましくは2, 000～15, 000、特に好ましくは3, 000～12, 000のものが用いられる。重量平均分子量が前記範囲よりよりも小さいとレジストとしての十分な塗膜が得られず、前記範囲よりも大きいとアルカリ現像液に対する溶解性が小さくなり、非画像部の抜けが不十分となってレジストのパターンが得られにくくなる傾向となる。

【0049】又、本発明のポジ型感光性組成物における (C) 成分としての、(B) 成分のノボラック樹脂を構成するフェノール類とは異なるフェノール性水酸基含有化合物としては、1個以上のベンゼン環を有する単環式、環集合式、縮合多環式等の一価、二価、三価等のフ

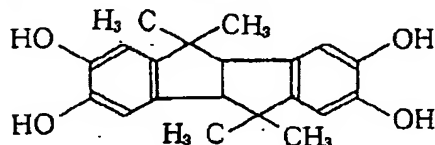
エノール類であって、具体的には、前記 (B) 成分において挙げたと同様のフェノール類の外、例えば、2, 4, 6-トリメチルフェノール、p-メトキシフェノール、p-カルボキシフェノール、p-アセチルフェノール等の単環式、4-ヒドロキシフェニルフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジ

ヒドロキシジフェニルケトン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン類等の環集合式、9-アントロール、及び下記の構造で表される化合物(1)、(2)、(3)等の縮合多環式等の化合物が挙げられ、中で、ベンゼン環の置換基としてアルキル基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシ基を有するものが好ましく、炭素数10以下のアルキル基、アルコキシ基を有するものが特に好ましい。

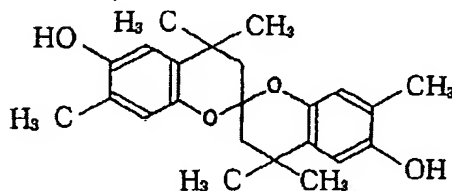
【0050】

【化17】

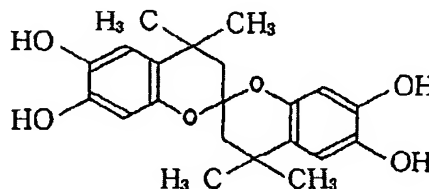
(1)



(2)



(3)



【0051】本発明における (C) 成分としては、これらの化合物の外、2量体以上のオリゴマーをも対象とし得るが、その分子量は、好ましくは1,500未満、更に好ましくは1,000未満、特に好ましくは800未満のものである。

【0052】尚、本発明における (C) 成分としての前記フェノール性水酸基含有化合物は、ノボラック樹脂の原料フェノール類として知られているものであり、ノボラック樹脂製品中にも未反応物或いは副生オリゴマーとして含有されるものであるが、本発明において用いられる (C) 成分は、組成物中の (B) 成分のノボラック樹脂を構成するフェノール類とは異なるフェノール性水酸基含有化合物であることが必須であり、組成物中の

(B) 成分のノボラック樹脂を構成するフェノール類と同じフェノール性水酸基含有化合物では、本発明の目的を安定して達成することが困難となる。

【0053】本発明のポジ型感光性組成物は、(A) 成分の前記光熱変換物質、(B) 成分の前記ノボラック樹

脂、及び (C) 成分の前記フェノール性水酸基含有化合物を基本組成し、この三成分の合計量に対する各成分の含有割合は、(A) 成分が0.1~30重量%、(B) 成分が30~99.4重量%、(C) 成分が0.5~40重量%であるのが好ましく、(A) 成分が0.5~20重量%、(B) 成分が50~98.5重量%、(C) 成分が1~30重量%であるのが更に好ましく、(A) 成分が1~12重量%、(B) 成分が63~97重量%、(C) 成分が2~25重量%であるのが特に好ましい。

【0054】尚、本発明のポジ型感光性組成物には、

(A) 成分の前記光熱変換物質、(B) 成分の前記ノボラック樹脂、及び (C) 成分の前記フェノール性水酸基含有化合物の他に、露光部と非露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差を増大させる目的で、(B) 成分の前記ノボラック樹脂と水素結合を形成して該樹脂の溶解性を低下させる機能を有し、かつ、近赤外線領域の光を殆ど吸収せず、近赤外線領域の光で分解されない溶解抑

止剤が含有されていてもよい。

【0055】その溶解抑止剤としては、例えば、本願出願人による特願平9-205789号明細書に詳細に記載されているスルホン酸エステル、燐酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミン、芳香族エーテル等、同じく特願平9-291880号明細書に詳細に記載されている、ラクトン骨格、N、N-ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有し着色剤を兼ねた酸発色性色素、同じく特願平9-331512号明細書に詳細に記載されている非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【0056】本発明のポジ型感光性組成物における前記溶解抑止剤の含有割合は、0~50重量%であるのが好ましく、0~30重量%であるのが更に好ましく、0~20重量%であるのが特に好ましい。

【0057】又、本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて、例えば、ビクトリアピュアブルー(42595)、クリスタルバイオレット(42555)、クリスタルバイオレットラクトン、オーラミンO(41000)、カチロンブリリアントフラビン(ベーシック13)、ローダミン6GCP(45160)、ローダミンB(45170)、サフラニンOK70:100(50240)、エリオグラウシンX(42080)、ファーストブラックHB(26150)、No.120/リオノールイエロー(21090)、リオノールイエローGRO(21090)、シムラーファーストイエロー8GF(21105)、ベンジジンイエロー4T-564D(21095)、シムラーファーストレッド4015(12355)、リオノールレッドB4401(15850)、ファーストゲンブルーTGR-L(74160)、リオノールブルーSM(26150)等の顔料又は染料等の着色剤が含有されていてもよい。尚、ここで、前記の括弧内の数字はカラーインデックス(C.I.)を意味する。

【0058】本発明のポジ型感光性組成物における前記着色剤の含有割合は、0~50重量%であるのが好ましく、0.5~30重量%であるのが更に好ましく、1~20重量%であるのが特に好ましい。

【0059】本発明のポジ型感光性組成物には、前記成分以外に、例えば、塗布性改良剤、現像性改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等の通常用いられる各種の添加剤が更に、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下の範囲で含有されていてもよい。

【0060】本発明の前記ポジ型感光性組成物は、通常、前記各成分を適当な溶媒に溶解した溶液として支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥することにより、支持体表面に感光性組成物層が形成されたポジ型感光性平版印刷版とされる。

【0061】ここで、その溶媒としては、使用成分に対

して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ビルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、酢酸、あるいはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。

【0062】又、その塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。塗布量は用途により異なるが、乾燥膜厚として、通常、0.3~7μm、好ましくは0.5~5μm、特に好ましくは1~3μmの範囲とする。尚、その際の乾燥温度としては、例えば、30~170℃程度、好ましくは40~150℃程度が採られる。

【0063】尚、本発明の効果を一層確実ならしめるために、例えば、40~100℃程度、好ましくは40~70℃程度の温度で、1分~50時間程度、好ましくは30分~20時間程度の加熱処理を施すことが好ましい。

【0064】又、その支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、鋼等の金属板、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄、クロム、ニッケル等をメッキ又は蒸着した金属板、紙、樹脂を塗布した紙、アルミニウム等の金属箔を貼着した紙、プラスチックフィルム、親水化処理したプラスチックフィルム、及びガラス板等が挙げられる。中で、好ましいのはアルミニウム板であり、塩酸又は硝酸溶液中での電解エッチング又はブラシ研磨による砂目立て処理、硫酸溶液中での陽極酸化処理、及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されたアルミニウム板がより好ましい。又、支持体表面の粗さとしては、JIS B0601に規定される平均粗さR_aで、通常、0.3~

1. $0\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.4\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 程度とする。

【0065】本発明でのポジ型感光性組成物層を画像露光する光源としては、主として、HeNeレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、HeCdレーザー、半導体レーザー、ルビーレーザー等のレーザー光源が挙げられるが、特に、光を吸収して発生した熱により画像形成させる場合には、 $650\sim 1300\text{nm}$ の近赤外レーザー光線を発生する光源が好ましく、例えば、ルビーレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、LED等の固体レーザーを挙げることができ、特に、小型で長寿命な半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。これらの光源により、通常、走査露光した後、現像液にて現像し画像が形成される。

【0066】尚、レーザー光源は、通常、レンズにより集光された高強度の光線（ビーム）として感光性組成物層表面を走査するが、それに感応する本発明での感光性組成物層の感度特性 (mJ/cm^2) は受光するレーザービームの光強度 ($\text{mJ}/\text{s}\cdot\text{cm}^2$) に依存することがある。ここで、レーザービームの光強度は、光パワーメーターにより測定したレーザービームの単位時間当たりのエネルギー量 (mJ/s) を感光性組成物層表面におけるレーザービームの照射面積 (cm^2) で除することにより求めることができる。レーザービームの照射面積は、通常、レーザーピーク強度の $1/e^2$ 強度を越える部分の面積で定義されるが、簡易的には相反則を示す感光性組成物を感光させて測定することもできる。

【0067】本発明において、光源の光強度としては、 $2.0\times 10^4\ \text{mJ}/\text{s}\cdot\text{cm}^2$ 以上とすることが好ましく、 $1.0\times 10^7\ \text{mJ}/\text{s}\cdot\text{cm}^2$ 以上とすることが特に好ましい。光強度が前記範囲であれば、本発明でのポジ型感光性組成物層の感度特性を向上させ得る、走査露光時間を短くすることができ実用的に大きな利点となる。

【0068】本発明の前記ポジ型感光性平版印刷版を画像露光したポジ型感光体の現像に用いる現像液としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等の無機アルカリ塩、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン化合物の $0.1\sim 5$ 重量%程度の水溶液からな

るアルカリ現像液を用いる。中で、無機アルカリ塩である珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等のアルカリ金属の珪酸塩が好ましい。尚、現像液には、必要に応じて、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤や、アルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0069】尚、現像は、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等により、通常、好ましくは $10\sim 50^\circ\text{C}$ 程度、特に好ましくは $15\sim 45^\circ\text{C}$ 程度の温度でなされる。

【0070】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0071】実施例1～12、比較例1

アルミニウム板（厚さ 0.24mm ）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で 60°C で1分間脱脂処理を行った後、 0.5 モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中で、温度 25°C 、電流密度 $60\text{A}/\text{dm}^2$ 、処理時間 30 秒の条件で電解エッチング処理を行った。次いで5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で 60°C 、 10 秒間のデスマット処理を施した後、 20 重量%硫酸溶液中で、温度 20°C 、電流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行った。更に、 80°C の熱水で 20 秒間熱水封孔処理を行い、平版印刷版支持体用のアルミニウム板を作製した。

【0072】得られたアルミニウム板支持体表面に、

(A) 成分として前記具体例(II-9)で示したインドール系色素3重量部、(B) 成分として、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で $50:30:20$ の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体からなり、重量平均分子量 $9,400$ のノボラック樹脂（住友デュレズ社製「SK-188」） 100 重量部、(C) 成分として表1に示すフェノール性水酸基含有化合物を表1に示す量、及び、クリスタルバイオレットラクトン3重量部を、メチルセロソルブ 1000 重量部に溶解した塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、 85°C で2分間乾燥させた後、 55°C で安定化させることにより、塗膜量 $2.4\text{g}/\text{m}^2$ のポジ型感光性組成物層を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した。

【0073】得られたポジ型感光性平版印刷版を回転ドラムに取り付け、ドラムを回転させながら、黄色灯下で、波長 830nm 、出力 40mW の半導体レーザー（アプライドテクノ社製）を $25\ \mu\text{m}$ のビームスポット径にて照射することにより走査露光し、次いで、アルカリ現像液（コニカ社製「SDR-1」の6倍希釈液）に 28°C で 30 秒浸漬した後、水洗し現像を行った。

【0074】得られたポジ画像が $25\ \mu\text{m}$ 幅を与えるときのドラムの最大回転数から感度をエネルギー値 (mJ)

／ cm^2) として求め、以下の基準で感度を評価し、結果を表 1 に示した。

【0075】

A : エネルギー値 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下

B : エネルギー値 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 超過、 $120 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下

C : エネルギー値 $120 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 超過、 $140 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下

D : エネルギー値 $140 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 超過、 $160 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下

E : エネルギー値 $160 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 超過

【0076】更に、得られたポジ画像について、非露光部における現像前後の反射濃度を反射濃度計（マクベス表 1

社製「RD-514」）を用いて測定し、感光性組成物層形成前の支持体表面の反射濃度の値を差引いたそれぞれの値の比から残膜率を求め、以下の基準で評価し、結果を表 1 に示した。

【0077】

A : 残膜率 0.95 以上

B : 残膜率 0.90 以上、0.95 未満

C : 残膜率 0.80 以上、0.90 未満

D : 残膜率 0.70 以上、0.80 未満

10 E : 残膜率 0.70 未満

【0078】

【表 1】

	(C) 成 分		感 度	残 膜 率
	化 合 物	量 (重量部)		
実施例 1	2,4,6-トリチルフェノール	20	A	B
実施例 2	p-メトキシフェノール	20	A	B
実施例 3	p-アセチルフェノール	20	B	A
実施例 4	4-ヒドロキシフェニルフェニルメタン	20	A	B
実施例 5	2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン	20	B	A
実施例 6	1-ナフトール	20	B	B
実施例 7	p-カルボキシフェノール	5	B	B
実施例 8	p-アセチルフェノール	5	B	C
実施例 9	レゾルシノール	5	C	B
実施例 10	ピロガロール	5	C	B
実施例 11	1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン	5	C	B
実施例 12	4,4'-ジヒドロキシフェニルケトン	5	B	C
比較例 1	—	0	D	C

【0079】尚、前記で得られたポジ型感光性平版印刷版は、白色蛍光灯（三菱電機社製 36W 白色蛍光灯「ネオルミスーパー FLR40S-W/M/36」）の 400ルクスの光強度照射下に 10 時間放置した後、前記と同様の現像処理を行った場合、いずれの実施例及び比較例においても実質的な膜減りはなく、白色蛍光灯下における取扱性は良好であった。

【0080】実施例 13～16、比較例 2

前記実施例で用いたと同じアルミニウム板支持体表面に、(A) 成分として前記実施例で用いたと同じインドール系色素 4 重量部、(B) 成分として前記実施例で用いたと同じノボラック樹脂 100 重量部、(C) 成分として表 2 に示すフェノール性水酸基含有化合物を表 2 に示す量、及び、クリスタルパイオレットラクトン 10 重量部を、シクロヘキサノン 1200 重量部に溶解した塗

布液を用いた外は、前記実施例と同様にしてポジ型感光性平版印刷版を作製した。

【0081】得られたポジ型感光性平版印刷版につき、波長 830nm の半導体レーザーを光源とする露光装置（クレオ社製、「Trend Setter 3244 T」）を用いて各種の露光エネルギーで 200 線、1～99% の網点画像を画像露光し、次いで、アルカリ現像液（富士写真フイルム社製「DP-4」の 8 倍希釈液）に 28℃ で 30 秒浸漬した後、水洗し現像を行うことにより、1～99% の網点画像を再現させた印刷版を作製し、そのときの感度を 3% の網点が再現する露光エネルギー量として求め、結果を表 2 に示した。

【0082】

【表 2】

表 2

	(C) 成 分		感 度 (mJ/cm ²)
	化 合 物	量 (重量部)	
実施例 13	p-メトキシフェノール	20	70
実施例 14	【化 17】の化合物(1)	20	70
実施例 15	【化 17】の化合物(2)	20	70
実施例 16	【化 17】の化合物(3)	20	70
比較例 2	—	0	100

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、紫外線領域の光に対しては感応せず、白色蛍光灯下における取扱性に優れると共に、近赤外線領域の光に対して感応し、感度、及び画

像部と非画像部とのコントラストに優れ、画像部の残膜率も十分に保持されるポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA04 AB03 AB09
AC08 AD03 CB29 CC11 CC13
CC20 FA10 FA17
2H096 AA06 BA11 EA04 EA23 GA08